

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

012270635

WPI Acc No: 1999-076741/199907

XRAM Acc No: C99-023367

XRPX Acc No: N99-056343

**Amorphous cobalt-nickel-phosphorous ternary alloy powder - contains
spherical particle having predetermined average grain size, for use in
manufacture of amorphous alloy foil**

Patent Assignee: ZH AKITAKEN SHIGEN GIJUTSU KAIHATSU KIKO (AKIT-N)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 10317021	A	19981202	JP 97148680	A	19970522	199907 B

Priority Applications (No Type Date): JP 97148680 A 19970522

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 10317021	A	37	B22F-009/24	

Abstract (Basic): JP 10317021 A

The powder contains spherical particles having average grain size
of 3 μ m or less.

ADVANTAGE - Facilitates to obtain alloy powder by carrying out
non-electrolytic reduction process in aqueous solution.

Dwg.0/31

Title Terms: AMORPHOUS; COBALT; NICKEL; PHOSPHOROUS; TERNARY; ALLOY; POWDER
; CONTAIN; SPHERE; PARTICLE; PREDETERMINED; AVERAGE; GRAIN; SIZE;
MANUFACTURE; AMORPHOUS; ALLOY; FOIL

Derwent Class: M22; P53

International Patent Class (Main): B22F-009/24

International Patent Class (Additional): C22C-001/00; C22C-019/07;
C22C-045/04

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): M22-H01

137.443

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-317021

(43) 公開日 平成10年(1998)12月2日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	F I	
B 2 2 F	9/24	B 2 2 F	9/24 C
C 2 2 C	1/00	C 2 2 C	1/00 A
	19/07		19/07 Z
	45/04		45/04 E

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願平9-148680	(71) 出願人	596168513 財団法人秋田県資源技術開発機構 秋田県鹿角郡小坂町小坂鉾山字古館9-3
(22) 出願日	平成9年(1997)5月22日	(72) 発明者	湯瀬 栄一郎 秋田県鹿角郡小坂町小坂鉾山字尾樽部32-1
		(72) 発明者	松田 光明 秋田県鹿角郡小坂町小坂鉾山字尾樽部32-1
		(72) 発明者	大塚 一雄 秋田県秋田市新屋元町5-41
		(72) 発明者	田上 道弘 秋田県秋田市広面川崎16-9
		(74) 代理人	弁理士 和田 憲治 (外1名)

(54) 【発明の名称】 球状アモルファスCo-Ni-P三元合金粉末およびその製造法

(57) 【要約】

【課題】 水溶液中の無電解還元反応によりアモルファスCo-Ni-P三元合金粉末を得る。

【解決手段】 コバルト塩の水溶液と、ニッケル塩の水溶液と、りんを含む還元剤の水溶液を、錯化剤、pH調整剤およびpH緩衝剤の存在下で反応させることにより、平均粒径が3μm以下の球状粒子からなる球状アモルファスCo-Ni-P三元合金粉末を得る。

還元剤濃度 (mmol/l)	還元剤濃度 (mmol/l)
4.0	
3.0	
2.0	
1.0	

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以下の球状の粒子からなる球状アモルファスCo-Ni-P三元合金粉末。

【請求項2】 示差熱分析において600K（ケルビン温度）付近まで発熱ピークを示さない請求項1に記載の球状アモルファスCo-Ni-P三元合金粉末。

【請求項3】 コバルト塩の水溶液と、ニッケル塩の水溶液と、りんを含む還元剤の水溶液を、錯化剤、pH調整剤およびpH緩衝剤の存在下で反応させることからなる球状アモルファスCo-Ni-P三元合金粉末の製造法。

【請求項4】 コバルト塩が CoCl_2 、ニッケル塩が NiCl_2 、りんを含む還元剤が NaPH_2O_2 である請求項3に記載の球状アモルファスCo-Ni-P三元合金粉末の製造法。

【請求項5】 CoCl_2 の水溶液と、 NiCl_2 の水溶液と、 NaPH_2O_2 、 NaOH 、 H_3BO_3 および $\text{C}_4\text{H}_9\text{NaO}_7$ を溶解した水溶液とを、353K（ケルビン温度）以上の温度で攪拌下で混合し、生成した沈殿を固液分離することからなる球状アモルファスCo-Ni-P三元合金粉末の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、球状アモルファスCo-Ni-P三元合金粉末およびその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】結晶物質では実現できない特有の物理的性質を示すアモルファス物質は、その製法がある程度確立され、構造や物性などの解明が進むと共にその用途が拡大しつつある。アモルファス物質の作製には種々の方法が知られているが、その主流はアモルファス合金箔を作るのに用いられている液体急冷法である。その他にも真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD法のような気相凝縮法や固相反応法などが開発されている。

【0003】一方、還元剤を用いた液相還元により超微粒子が製造できることは古くから知られているが、最近この方法を応用してアモルファス金属粉末の作製が行われるようになってきた。この方法は、金属中に非晶質化のための合金化剤を添加し、結晶化を妨げることによってアモルファス金属粒子を作製するもので、非晶質安定化元素としてはほう素（B）やりん（P）が考えられるが、これまで報告された事例のほとんどがほう素を用いたものである。

【0004】本発明者らは、非晶質安定化元素としてPに着目し、先に特開平8-311213号（平成8年11月8日公開）において、Coに適量のPを含有させてアモルファス化する球状Co-Pアモルファス粉末の作成について提案した。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記先願の液相還元法をCo-Ni合金のものにまで発展させて、この合金をアモルファス化することを課題としたもので、磁性材料や各種の機能材料、更には各種物品の表面被覆材料等に用途が期待されるCo-Niアモルファス合金を液相還元で得ることを目的としたものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、液相還元法（無電解還元法）で平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以下、より具体的には粒径1～2 μm の球状アモルファスCo-Ni-P三元合金粉末が得られることを見出した。本発明のCo-Ni-Pアモルファス三元合金は、CoとNiの組成を任意に選定することができ、任意組成のCo-Niに対しこれをアモルファス化するに必要なP量含有している。アモルファス化するに必要なP量はほぼ5～15mass%の範囲にある。この球状アモルファスCo-Ni-P三元合金粉末は示差熱分析において600K（ケルビン温度）付近まで発熱ピークを示さない。

【0007】本発明によれば、この球状アモルファスCo-Ni-P三元合金粉末を製造する方法として、コバルト塩の水溶液と、ニッケル塩の水溶液と、りんを含む還元剤の水溶液を、錯化剤、pH調整剤およびpH緩衝剤の存在下で反応させることからなる液相還元法を提供する。より具体的には、 CoCl_2 の水溶液と、 NiCl_2 の水溶液と、 NaPH_2O_2 、 NaOH 、 H_3BO_3 および $\text{C}_4\text{H}_9\text{NaO}_7$ を溶解した水溶液とを、353K（ケルビン温度）以上で攪拌下で混合し、生成した沈殿を固液分離することからなる球状アモルファスCo-Ni-P三元合金粉末の製造法を提供する。

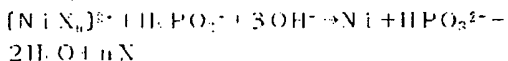
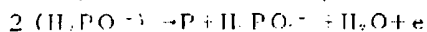
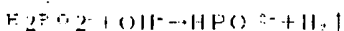
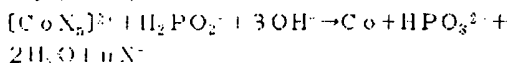
【0008】

【発明の実施の形態】水溶液中に共存させたCoイオンとNiイオンをPを含む還元剤で同時に無電解還元するには、錯化剤、pH調整剤およびpH緩衝剤がその還元反応の進行に大きな役割を果たすことがわかった。錯化剤はCoイオンおよびNiイオンが水酸基と直接反応して水酸化物を形成するのを妨げる作用を果たすので、CoイオンとNiイオンの還元を助ける。pH調整剤は溶液を還元速度が大きくなるpHに調整する。pH緩衝剤はpHの変動を抑えると共に反応促進剤としても機能する。

【0009】水溶液中のCoイオン供給源としては各種のコバルト塩が使用できるが、塩化コバルトが使用に便宜である。水溶液中のNiイオン供給元としても各種のニッケル塩が使用できるが、塩化ニッケルが使用に便宜である。Pを含む還元剤としては次亜りん酸ナトリウムを使用する。

【0010】次亜りん酸ナトリウムを還元剤として、コバルトとニッケルを還元する場合には、アルカリ側において次式で表されるような反応機構が同時に起きている。

と考えられる。



【0011】この式によれば OH^- が多いほどコバルトおよびニッケルの析出が増える。すなわち pH 調整剤としてのアルカリ添加量が一定量を越えると生成物が得られるようになる。本発明者の経験によれば、或る濃度以上錯化剤を加えた時にこれらの還元反応が進行する。錯化剤としてはくえん酸三ナトリウム($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$)、実際には、くえん酸三ナトリウム二水合物($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)を使用するのが便宜である。 pH 緩衝剤についても添加量を増やした時に生成物量が増えたことから反応促進剤として働くと考えてよい。

【0012】本発明の実施にあたり、前記の反応式のような反応によりアモルファス Co-Ni-P 三元合金粉末を製造するには、反応容器に所定の量の還元剤、錯化剤、 pH 調整剤および pH 緩衝剤を添加した溶液を入れ、一定温度に加熱後、同じ温度に加熱したコバルト塩水溶液およびニッケル塩水溶液を加えて攪拌するのがよい。これにより還元反応が進行し、アモルファス Co-Ni-P 合金粉末が生成する。反応終了後は生成物を水洗・吸引ろ過し、固液分離後、温風で乾燥することにより該粉末製品が得られる。

【0013】本発明者らは、先に日本金属学会誌、59(1995)、1041および特願平8-311213号に記載したように、 Ni または Co の単一成分を P でアモルファス化した球状アモルファス粉末を得たが、 Ni-P 系では粒径の制御が行われ収率も40~80%と多かったのに対し、 Co-P 系では粒径が制御できず収率もアモルファス物質が得られた条件では最大14%と低かった。この違いは、ニッケルとコバルトの標準電極電位の差による還元しやすさの差と、微粒子生成のための触媒となる物質の有無の差と推測されるが、 Ni-P 系では加えずに、 Co-P 系で加えた錯化剤や pH 緩衝剤も影響をおよぼしていると考えられる。

【0014】そこで、本発明では、このように異なる収率を示すコバルトとニッケルを混合し、コバルト-ニッケル-りんアモルファス粉末が得られるか、また生成物に各条件がどのような影響を及ぼしているかを、原料となるコバルト塩とニッケル塩のモル比を変化させたところ、後記の実施例に示したように、コバルトとニッケルのモル比によってやや違いが見られたが、 Co-P 系と同様に、 pH が高アルカリ側で錯化剤と pH 緩衝剤がある程度加えた条件において、粒径が3 μm 以下、より具体的には粒径が1~2 μm の球形アモルファス粒子を得られた。

【0015】この場合、 Co-P 系粉末と異なり、条件によっては粒径の依存性が見られ、 pH 調整剤濃度が低いほど、 pH 緩衝剤濃度が高いほど、コバルトのモル比が高いほど、粒径が大きくなる傾向を示した。これは、ニッケルを加えたことにより生成物がコバルト単体とは違って各条件の影響を受けやすくなったためと思われるが、 Ni-P 系粉末では粒径制御の因子となった還元剤濃度や反応温度への粒径依存性は認められなかったことから、粒径制御のメカニズムが Ni-P 系粉末とは異なっているものと考えられる。しかし、 pH 調整剤濃度や pH 緩衝剤濃度が粒径に影響を及ぼす傾向が見られたことから、 pH の影響は大きいと思われ、 pH を適切に制御すれば、 Co-Ni-P 合金では粒径制御が可能である。

【0016】生成物のコバルトとニッケルの化学組成は、設定したコバルトとニッケルのモル比に依存し、ほぼモル比通りの割合になる。アモルファス Co-P 合金粉末とアモルファス Ni-P 合金粉末が得られていることと合せて考えると、最初に適切なモル比を設定すれば、アモルファス Co-Ni-P 合金粉末はコバルトとニッケルの全ての割合で、合金化が可能と考えられる。生成した粉末がアモルファスになることは、 Ni-P 系、 Co-P 系と同様に合金中にりんが混入することより説明される。

【0017】生成物の収率については、コバルトとニッケルのモル比によって大きく変化し、例えばモル比が1:1の場合には30~50%、3:1の場合には20~40%、1:3の場合には30~60%と、コバルトのモル比が多くなるほど一般に下がる。このことは、標準電極電位から示されるように、コバルトの方がニッケルよりも還元されにくいことを示している。また、各モル比の生成物とも、還元剤濃度、反応温度、 pH 緩衝剤濃度が高くなるほど収率が増える傾向がある。

【0018】より具体的にそれらの影響を説明すると、 pH 調整剤濃度については、ある程度の量までは生成物量が増え還元反応を促進するが、高アルカリになると逆に生成物量が減るようになる。これは次亜りん酸ナトリウムの加水分解が進むためと考えられる。反応温度については、一般に反応温度が高いほどコバルト含有量が増えニッケル含有量が減る傾向にある。したがって、反応温度は特にコバルトの還元反応を促進すると見てよい。還元剤濃度については、還元剤量が増えるほど、生成物量、ニッケル含有量、りん含有量が増え、コバルト含有量が減る傾向にある。したがって、ニッケルの方が還元しやすいことを示している。錯化剤濃度については、錯化剤量が多くなるほどコバルトとりの含有量が増え、ニッケル量と生成物量が減る傾向がある。これは、錯化剤はコバルトとりの還元には反応促進剤として働いているが、ニッケルのモル比が高いものほど生成物量の減少が大きいことから、ニッケルの還元には逆に反応抑制

剤として働くことを見てよい。pH緩衝剤濃度については、pH緩衝剤量を増やした時に生成物量が増えるので、反応促進剤として作用すると考えられる。

【0019】このようにして、本発明によれば、平均粒径が3 μ m以下の球状アモルファスCo-Ni-P三元合金粉末が得られる。その組成は原理的には任意であるが、Coについては20mass%以上、好ましくは25~75mass%の範囲、Niについては20mass%以上、好ましくは25~75mass%の範囲とし、Pについては5mass%以上、好ましくは5~15mass%、更に好ましくは10~15mass%の範囲とすればよい。

【0020】以下に、本発明者が行った試験例により、本発明をより詳しく説明する。

【0021】

【実施例】

【0022】試験に使用した反応装置を図1に示した。図示のように、ガラス製容器1（容量1.0 $\times 10^{-3}$ m³）に、温度計2、攪拌棒3の他、反応に係わるコバルト塩とニッケル塩の混合水溶液を蓄える分液漏斗4を取付け、この容器1をウォーターバス5に入れ、所定の反応温度を維持するようにした。反応にあたっては、容器1内を窒素雰囲気中に保つためにガス導入管6より窒素ガスを導入し、余剰の窒素ガスはコンデンサ7を介して系外に放出させた。試験過程を図2のフローに示した。

【0023】コバルト源の金属塩として塩化コバルト六水和物（CoCl₂・6H₂O）、ニッケル源の金属塩として塩化ニッケル六水和物（NiCl₂・6H₂O）、りん源となる還元剤として次亜りん酸ナトリウム水和物（NaPH₂O₂・H₂O）、反応系のpH調整のために水酸化ナトリウム（NaOH）を使用した。また、錯化剤としてくえん酸三ナトリウム二水和物（C₆H₅Na₃O₇・2H₂O）、pH緩衝剤としてほう酸（H₃BO₃）を使用した。これらの試薬はいずれも市販の1級で、蒸留水を用いて所定の濃度に調整し、水溶液として使用した。

【0024】予備試験として、還元剤（1.5kmol・m⁻³）とpH調整剤（0.5kmol・m⁻³）のみを混合した溶液に、金属塩水溶液（コバルト0.25kmol・m⁻³、ニッケル0.25kmol・m⁻³）を反応温度353Kで加え混合したが、生成物は得られなかった。

【0025】そこで、錯化剤としてくえん酸ナトリウムを、pH緩衝剤としてほう酸を用いて実験を行ったところ還元反応が生じ、アモルファスCo-Ni-P合金粉末と考えられる生成物が得られた。以後の実験は、表1、表2、表3に示したように、コバルトとニッケルのモル比で、1:1、3:1、1:3の3水準を設定し、F1、F1、G1を基準条件として、pH調整剤濃度、

還元剤濃度、反応温度、錯化剤濃度、pH緩衝剤濃度、攪拌速度の各条件を変化させ実験を行った。

【0026】実験は図2に示したような手順で行った。すなわち、あらかじめ所定の濃度に調整したくえん酸ナトリウムの水溶液と、同じく所定の濃度に調整した還元剤の次亜りん酸ナトリウム、pH調整剤の水酸化ナトリウムと錯化剤およびpH緩衝剤のほう酸の混合水溶液を、それぞれ2.5 $\times 10^{-4}$ m³ずつフラスコに入れ、ウォーターバスで加熱しながら窒素ガスを流してバブリングを行い、攪拌棒で攪拌し、十分に混合した、溶液中に溶存する酸素が除去され、フラスコ内が十分窒素雰囲気となり、溶液温度が所定の反応温度（誤差 ± 1 K）に達した後、反応容器内の混合溶液と同じ温度に加熱し、所定のモル比で混合した金属塩の塩化コバルト六水和物と塩化ニッケル六水和物の混合水溶液2.5 $\times 10^{-4}$ m³を一気にフラスコ内に投入し、還元反応が終了するまで攪拌、加熱を続けた。還元反応が生じた時に得られた生成物はほとんどが黒色の沈殿物で、反応終了後、フラスコから取り出し、繰り返し水洗して残留する試薬の溶液を除き、吸引濾過して固液を分離し、固形物を323Kの温風で約15時間乾燥し、観察用の試料とした。

【0027】粉末生成物の形状と大きさの観察には、日本電子製JSM-5300型の走査型電顕を用いた。観察用ホルダーに貼った導電性両面テープ上に試料を散布し、金をスパッタリングし、加速電圧15kVで観察した。

【0028】粉末生成物の熱分析には、マックスサイエンス社製TG-DTA2020型を用いた。試料約10mgをホルダーに取り、窒素雰囲気下で、昇温速度16.7 $\times 10^{-2}$ K/sとして、室温から873Kまで加熱した。

【0029】粉末生成物のX線回折は、島津製作所製XDS-A型を用いて行った。ガラス板上にアルコールで分散させた試料を塗布し、乾燥させた後、Cu管球、管電圧30kV、管電流30mAの条件下でX線回折試験を行った。

【0030】粉末生成物の定性分析には、日本電子製電子プローブマイクロアナライザJXA-8600型を用いた。試料を観察用ホルダーの導電性両面テープに散布後、炭素を蒸着し、加速電圧15kV、電流5 $\times 10^{-8}$ Aで分析した。このEPM分析では、得られた生成物はコバルト、ニッケル、りんのみ検出され、ほとんど酸素が確認されなかったため、化学組成の定量には発光分光分析装置（日本ジャーレル・アッシュ製発光分光分析装置ICAP-SS型）でコバルト、ニッケル、りんをみの定量分析を行った。

【0031】

【表1】

Co-Ni-P系の実験内容 (コバルトとニッケルのモル比、1:1)

No	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)	$\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)	NaOH ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)	結化剤 ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)	pH緩衝剤 ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)	反応温度 (K)	攪拌速度 (rpm)	備考
F 1	0.25	0.25	3.0	0.75	< 1.5	ほ 0.5	353	100	基準条件
F 2	0.25	0.25	3.0	0.5	< 1.5	ほ 0.75	353	100	pH緩衝剤量変化
F 3	0.25	0.25	3.0	1.0	< 1.5	ほ 0.75	353	100	"
F 4	0.25	0.25	3.0	1.5	< 1.5	ほ 0.75	353	100	"
F 5	0.25	0.25	1.0	0.75	< 1.5	ほ 0.75	353	100	還元剤量変化
F 6	0.25	0.25	2.0	0.75	< 1.5	ほ 0.75	353	100	"
F 7	0.25	0.25	4.0	0.75	< 1.5	ほ 0.75	353	100	"
F 8	0.25	0.25	3.0	0.75	< 1.5	ほ 0.75	353	100	反応温度変化
F 9	0.25	0.25	3.0	0.75	< 1.5	ほ 0.75	343	100	"
F 10	0.25	0.25	3.0	0.75	< 1.5	ほ 0.75	333	100	"
F 11	0.25	0.25	3.0	0.75	< 0.5	ほ 0.75	353	100	結化剤量変化
F 12	0.25	0.25	3.0	0.75	< 1.0	ほ 0.75	353	100	"
F 13	0.25	0.25	3.0	0.75	< 1.3	ほ 0.75	353	100	"
F 14	0.25	0.25	3.0	0.75	< 1.5	ほ 0	353	100	pH緩衝剤量変化
F 15	0.25	0.25	3.0	0.75	< 1.5	ほ 1.0	353	100	"
F 16	0.25	0.25	3.0	0.75	< 1.5	ほ 1.5	353	100	"
F 17	0.25	0.25	3.0	0.75	< 1.5	ほ 0.75	353	20	攪拌速度変化
F 18	0.25	0.25	3.0	0.75	< 1.5	ほ 0.75	353	50	"
F 19	0.25	0.25	3.0	0.75	< 1.5	ほ 0.75	353	200	"

(く: クエン酸ナトリウム, ほ: ほう酸)

【0032】

【表2】

Co-Ni-P系の実験内容 (コバルトとニッケルのモル比、3:1)

No	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)	$\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)	NaOH ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)	結化剤 ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)	pH緩衝剤 ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)	反応温度 (K)	攪拌速度 (rpm)	備考
F 1	0.375	0.125	3.0	0.75	< 1.5	ほ 0.5	353	100	基準条件
F 2	0.375	0.125	3.0	0.5	< 1.5	ほ 0.75	353	100	pH緩衝剤量変化
F 3	0.375	0.125	3.0	1.0	< 1.5	ほ 0.75	353	100	"
F 4	0.375	0.125	3.0	1.5	< 1.5	ほ 0.75	353	100	"
F 5	0.375	0.125	1.0	0.75	< 1.5	ほ 0.75	353	100	還元剤量変化
F 6	0.375	0.125	2.0	0.75	< 1.5	ほ 0.75	353	100	"
F 7	0.375	0.125	4.0	0.75	< 1.5	ほ 0.75	353	100	"
F 8	0.375	0.125	3.0	0.75	< 1.5	ほ 0.75	353	100	反応温度変化
F 9	0.375	0.125	3.0	0.75	< 1.5	ほ 0.75	343	100	"
F 10	0.375	0.125	3.0	0.75	< 1.5	ほ 0.75	333	100	"
F 11	0.375	0.125	3.0	0.75	< 0.5	ほ 0.75	353	100	結化剤量変化
F 12	0.375	0.125	3.0	0.75	< 1.0	ほ 0.75	353	100	"
F 13	0.375	0.125	3.0	0.75	< 1.3	ほ 0.75	353	100	"
F 14	0.375	0.125	3.0	0.75	< 1.5	ほ 0	353	100	pH緩衝剤量変化
F 15	0.375	0.125	3.0	0.75	< 1.5	ほ 1.0	353	100	"
F 16	0.375	0.125	3.0	0.75	< 1.5	ほ 1.5	353	100	"
F 17	0.375	0.125	3.0	0.75	< 1.5	ほ 0.75	353	20	攪拌速度変化
F 18	0.375	0.125	3.0	0.75	< 1.5	ほ 0.75	353	50	"
F 19	0.375	0.125	3.0	0.75	< 1.5	ほ 0.75	353	200	"

(く: クエン酸ナトリウム, ほ: ほう酸)

【0033】

【表3】

Co-Ni-P系の実験内容 (コバルトとニッケルのモル比、1:3)

Run	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)	$\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)	NaOH ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)	錯化剤 ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)	pH緩衝剤 ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)	反応温度 (K)	撹拌速度 (rpm)	備考
G 1	0.125	0.375	3.0	0.75	< 1.5	ほ 0.5	353	100	基準条件
G 2	0.125	0.375	3.0	0.5	< 1.5	ほ 0.75	353	100	pH調整剤濃度変化
G 3	0.125	0.375	3.0	1.0	< 1.5	ほ 0.75	353	100	"
G 4	0.125	0.375	3.0	1.5	< 1.5	ほ 0.75	353	100	"
G 5	0.125	0.375	1.0	0.75	< 1.5	ほ 0.75	353	100	還元剤濃度変化
G 6	0.125	0.375	2.0	0.75	< 1.5	ほ 0.75	353	100	"
G 7	0.125	0.375	4.0	0.75	< 1.5	ほ 0.75	353	100	"
G 8	0.125	0.375	3.0	0.75	< 1.5	ほ 0.75	363	100	反応温度変化
G 9	0.125	0.375	3.0	0.75	< 1.5	ほ 0.75	349	100	"
G 10	0.125	0.375	3.0	0.75	< 1.5	ほ 0.75	333	100	"
G 11	0.125	0.375	3.0	0.75	< 0.5	ほ 0.75	353	100	錯化剤濃度変化
G 12	0.125	0.375	3.0	0.75	< 1.0	ほ 0.75	363	100	"
G 13	0.125	0.375	3.0	0.75	< 1.8	ほ 0.75	353	100	"
G 14	0.125	0.375	3.0	0.75	< 1.5	ほ 0	353	100	pH緩衝剤濃度変化
G 15	0.125	0.375	3.0	0.75	< 1.5	ほ 1.0	363	100	"
G 16	0.125	0.375	3.0	0.75	< 1.5	ほ 1.5	353	100	"
G 17	0.125	0.375	3.0	0.75	< 1.5	ほ 0.75	353	20	撹拌速度変化
G 18	0.125	0.375	3.0	0.75	< 1.5	ほ 0.75	353	50	"
G 19	0.125	0.375	3.0	0.75	< 1.5	ほ 0.75	353	200	"

(く:くえン酸ナトリウム、ほ:ほう酸)

【0034】表1のE 1条件で実験を行ったところ、アモルファスCo-Ni-P合金粉末が得られた。そこで、表1、表2および表3に示したように、コバルトとニッケルのモル比で、1:1, 3:1, 1:3の3水準を設定し、E 1, F 1, G 1を基準条件として、pH調整剤濃度、還元剤濃度、反応温度、錯化剤濃度、pH緩衝剤濃度、撹拌速度の各条件を一つずつ変化させ、各々の因子が生成粉末に与える影響を詳しく測定した。それらの条件によっては還元反応が生じず生成物を得られないものも有ったが、生成物を得られたものについては、始めにSEMによる観察を行った。

【0035】図3～5はpH調整剤濃度を0.5, 0.75, 1.0, 1.5 $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ と変化した場合のSEM像写真であり、図3はCo/Niのモル比が3/1、図4はCo/Niのモル比が1/1、図5はCo/Niのモル比が1/3のものであるが、いずれの濃度の時にも粒径1～2 μm のほぼ球状の粒子が得られた。

【0036】図6～8は還元剤濃度を1.0, 2.0, 3.0, 4.0 $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ と変化した場合のSEM像写真であり、図6はCo/Niのモル比が3/1、図7はCo/Niのモル比が1/1、図8はCo/Niのモル比が1/3のものであるが、いずれの濃度でも粒径1～2 μm のほぼ球状の粒子が得られた。

【0037】図9～11は反応温度を333, 343, 353, 363Kと変化した場合のSEM像写真であり、図9はCo/Niのモル比が3/1、図10はCo/Niのモル比が1/1、図11はCo/Niのモル比が1/3のものであるが、コバルトとニッケルのモル比が3:1とコバルト量が多い場合には、353K以下では生成物を得られ

なかった。しかし、コバルトとニッケルのモル比が1:1, 3:1とニッケル量が多い条件では、いずれの反応温度でも生成物を得られ、やや塊状を示しているものもあるが大部分は球状粒子となっていた。

【0038】図12～14は錯化剤濃度を0.5, 1.0, 1.5, 1.8 $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ と変化した場合のSME像写真であり、図12はCo/Niのモル比が3/1、図13はCo/Niのモル比が1/1、図14はCo/Niのモル比が1/3のものであるが、いずれの濃度でも生成物を得られたが、コバルトとニッケルのモル比が3:1とニッケル量が多い条件では、錯化剤濃度が低いときには粒子の形状が球状でなく不定形の大きな塊を示していた。

【0039】図15～17はpH緩衝剤濃度を0, 0.5, 1.0, 1.5 $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ と変化した場合のSME像写真であり、図15はCo/Niのモル比が3/1、図16はCo/Niのモル比が1/1、図17はCo/Niのモル比が1/3のものであるが、いずれの濃度でも球状粒子の生成物を得られた。

【0040】図18～20は撹拌速度を20, 50, 100, 200rpmと変化した場合のSME像写真であり、図18はCo/Niのモル比が3/1、図19はCo/Niのモル比が1/1、図20はCo/Niのモル比が1/3のものであるが、いずれの速度でも生成物を得られ粒径1 μm 程度のほぼ球状な粒子であった。

【0041】生成物のSEM写真上で個々の粒子の粒径を測定し、単純に加重平均値を求めて平均粒径としたものを、表4、表5、表6及び図21に示した。

【0042】

【表4】

各条件における Co-Ni-P 合金粉末の測定結果 (コバルト:ニッケルモル比 1:1)

No.	平均粒径 (μm)	熱分析曲線の 発熱ピークの 有無	X線回折パタ ーンの結晶ピ ークの有無	ICPによる定量分析結果		
				Co (mass%)	Ni (mass%)	P (mass%)
E1	0.80	有	無	44.5	42.6	12.9
E2	1.25	有	無	42.9	44.0	12.3
E3	0.50	有	無	45.7	41.8	12.5
E4	0.37	有	無	47.9	39.9	12.2
E5	0.84	少し有	無	57.3	33.0	9.7
E6	0.78	有	無	49.1	39.3	11.6
E7	0.65	有	無	40.3	46.5	13.2
E8	0.46	有	無	45.4	41.8	12.8
E9	0.77	有	無	44.0	43.3	12.7
E10	0.77	有	無	44.0	42.0	12.5
E11	1.03	少し有	無	35.5	54.2	10.3
E12	0.83	有	無	42.0	46.2	11.8
E13	0.69	有	無	44.0	42.4	13.6
E14	0.57	有	無	43.0	44.1	12.9
E15	0.88	有	無	44.0	43.7	12.3
E16	1.08	有	無	44.5	43.5	12.0
E17	0.73	有	無	44.9	42.1	13.0
E18	0.73	有	無	46.0	42.3	12.7
E19	0.75	有	無	41.9	44.0	13.2

【0043】

【表5】

各条件における Co-Ni-P 合金粉末の測定結果 (コバルト:ニッケルモル比 3:1)

No	平均粒径 (μm)	熱分析曲線の 発熱ピークの 有無	X線回折パタ ーンの結晶ピ ークの有無	ICPによる定量分析結果		
				Co (mass%)	Ni (mass%)	P (mass%)
F1	0.88	有	無	57.5	20.8	12.7
F2	1.42	有	無	65.5	23.7	10.8
F3	0.80	有	無	58.7	28.9	12.4
F4	0.37	有	無	52.4	34.5	13.1
F5	1.22	少し有	無	69.6	21.6	8.8
F6	1.24	有	無	62.5	26.6	10.9
F7	1.08	有	無	55.5	31.6	12.9
F8	x	x	x	x	x	x
F9	x	x	x	x	x	x
F10	x	x	x	x	x	x
F11	1.21	無	有	51.9	39.4	8.7
F12	1.34	有	無	56.7	32.3	11.0
F13	0.91	有	無	58.8	29.0	12.2
F14	0.53	有	無	53.9	32.3	13.8
F15	1.50	有	無	59.3	29.0	11.7
F16	1.90	有	無	56.8	31.7	11.5
F17	1.03	有	無	58.5	29.0	12.5
F18	1.08	有	無	56.9	26.8	12.3
F19	0.54	有	無	56.1	31.0	12.9

(x:還元反応が生じず生成物を得られなかった)

【0044】

【表6】

各条件における Co-Ni-P 合金粉末の測定結果 (コバルト:ニッケルモル比 1:3)

No.	平均粒径 (μm)	熱分析曲線の 発熱ピークの 有無	X線回折パ ターンの結晶ピ ークの有無	ICPによる定量分析結果		
				Co (mass%)	Ni (mass%)	P (mass%)
G1	0.54	有	無	32.0	64.0	14.0
G2	3.78	有	無	30.8	65.6	13.6
G3	0.48	有	無	32.2	53.9	13.9
G4	0.41	有	無	35.3	51.4	13.3
G5	0.62	有	無	43.5	45.5	11.0
G6	0.60	有	無	36.3	50.6	13.1
G7	0.58	有	無	28.6	57.3	14.1
G8	0.52	有	無	33.7	62.0	14.3
G9	0.69	有	無	30.3	66.8	14.1
G10	0.71	有	無	28.4	57.8	13.6
G11	不定形	有	無	18.7	70.4	10.9
G12	0.67	有	無	29.4	57.0	13.6
G13	0.62	有	無	32.0	52.7	14.4
G14	0.46	有	無	35.0	50.7	14.3
G15	0.76	有	無	33.9	54.0	14.1
G16	0.94	有	無	32.2	54.3	13.5
G17	0.53	有	無	32.4	53.9	13.7
G18	0.66	有	無	33.3	52.4	14.3
G19	0.60	有	無	33.0	53.0	14.0

【0045】これらの結果から、各条件に対する粒径の依存性は、pH調整剤濃度が高いほど粒径が小さくなる傾向が認められ、pH緩衝剤濃度が高いほど、コバルトのモル比が高いほど、粒径が大きくなる傾向を示すことがわかる。

【0046】次に、アモルファス化の程度を熱分析及びX線回折法により調べ、熱分析曲線に発熱ピークが認められたか、またX線回折パターンで結晶ピークが認められたかを調査し、その結果を、表4、表5、表6中に併記した。表示のとおり、E5、E11、F5、F11以外は明確な発熱ピークが認められ、F11以外はブロードなX線回折パターンを示し、アモルファスであることが確認された。

【0047】図22、図23、図24は、各条件の中から還元剤濃度を变化させた場合を代表として、各モル比の条件での熱分析曲線を示したものである。この温度範囲では重量変化を示すTG曲線にはほとんど変化が認められなかったため、DTA曲線のみを示した。図に見られるように、コバルトとニッケルのモル比が1:1と3:1の条件では、還元剤濃度が低い時の生成物の発熱ピークは小さかったが、いずれも603K近辺で発熱ピークを示しており、Co-P系の場合のように還元剤濃度と発

熱ピーク温度に関係は認められなかった。また、他の条件の生成物も、発熱ピークを示さなかったコバルトとニッケルのモル比が3:1の条件の結晶化剤濃度が低い場合のF11を除けば、発熱ピーク温度は603K近辺であった。

【0048】図25、図26、図27は、各条件の中から還元剤濃度を变化させた場合を代表として、X線回折パターンを示したものである。図に見られるように、いずれの還元剤濃度でもブロードな回折パターンを示しており、Co-P系の場合のように還元剤濃度が低い時に結晶ピークが認められることはなかった。また、他の条件においてもF11で結晶ピークが認められた他は、全てブロードな回折パターンを示していた。アモルファスCo-Ni-P合金の結晶化による発熱ピーク温度を示した文献が見当たらないのははっきりとは言えないが、このCo-Ni-P合金粉末の発熱ピーク温度がアモルファスCo-P合金とアモルファスNi-P合金の間であると考えれば、今回示された発熱ピークはアモルファスから結晶に転移する際の発熱と考えられる。また、このCo-Ni-P合金粉末のX線回折パターンがブロードな盛り上がりを示すだけなのと合わせて考えれば、今回得られた生成物はF11を除いてほぼアモルファス状態で

あると考えられる。

【0049】次に、EPMAによる定性分析では主にコバルト、ニッケル、りんのみが検出され、ほとんど酸素が確認されなかったため、ICPによりコバルト、ニッケル、りんについてのみ定量分析を行った。その結果を前掲の表3、表4、表5に併記すると共に、図28、図29、図30に示した。これらの結果に見られるように、今回の試験条件では、コバルト69.6mass%、ニッケル21.6mass%の組み合わせからコバルト18.7mass%、ニッケル70.4mass%の範囲まで、生成物のコバルトとニッケルの割合が変化しており、設定したコバルトとニッケルのモル比が3:1、1:1、1:3であることを考えると、設定したモル比が生成したCo-Ni-P合金粉末の組成をほぼ決定していると見てよい。

【0050】ただし、添加した試薬によって化学組成は影響を受けており、コバルト含有量は還元剤濃度が低いほど、あるいは錯化剤濃度が高いほど増える傾向を示

し、コバルトとニッケルのモル比で3:1の場合にはpH調整剤濃度が低いほど、モル比が1:1及び1:3の場合には高いほど、増える傾向を示した。ニッケル含有量はコバルト含有量とは逆に、還元剤濃度が高いほど、あるいは錯化剤濃度が低いほど増える傾向を示し、コバルトとニッケルのモル比で3:1の場合にはpH調整剤濃度が高いほど、モル比が1:1及び1:3の場合には高い低いほど、ニッケル含有量が増える傾向を示した。りん含有量は、還元剤濃度、錯化剤濃度、pH緩衝剤濃度が高いほど増える傾向を示した。

【0051】反応生成物の収率については、表1、表2、表3に示した条件における生成物について、投入したコバルトとニッケルが全て還元された場合を理論上100%として計算した収率を、表7及び図31に示した。

【0052】

【表7】

各条件におけるCo-Ni-P合金粉末の収率(%)

コバルト:ニッケル比 1:1		コバルト:ニッケル比 3:1		コバルト:ニッケル比 1:3	
Na	収率 (%)	Na	収率 (%)	Na	収率 (%)
E1	41.9	F1	36.7	G1	43.6
E2	38.1	F2	15.2	G2	42.2
E3	44.4	F3	40.0	G3	43.6
E4	38.8	F4	30.6	G4	36.8
E5	29.4	F5	29.1	G5	31.3
E6	37.3	F6	35.0	G6	40.9
E7	46.3	F7	41.9	G7	53.1
E8	43.3	F8	×	G8	47.7
E9	32.9	F9	×	G9	35.4
E10	20.7	F10	×	G10	30.0
E11	88.5	F11	57.3	G11	88.5
E12	57.4	F12	51.2	G12	65.4
E13	34.7	F13	35.4	G13	32.7
E14	36.5	F14	28.6	G14	35.4
E15	48.7	F15	44.0	G15	53.1
E16	53.0	F16	44.8	G16	57.2
E17	46.3	F17	40.0	G17	40.9
E18	41.6	F18	39.0	G18	43.6
E19	30.4	F19	36.9	G19	42.2

(×:還元反応が生じず生成物を得られなかった)

【0053】表7および図31によると、収率は、錯化剤濃度が低い場合を除けば、コバルトとニッケルのモル比で1:1の場合には30~50%、3:1の場合には

20~40%、1:3の場合には30~60%であった。そして、各モル比の生成物とも、還元剤濃度、反応温度、pH緩衝剤濃度が高くなるほど収率が増える傾向

が認められる。

【0054】〔参考例〕以上の試験によって、次亜りん酸ナトリウムを使用した化学還元法によりアモルファス合金粉末が得られることが明らかとなった。そこで、ニッケル、コバルト以外の金属への合金化の可能性を探る

ため、表8および表9に示すように鉄とクロムを合金化元素として選り、ニッケル-鉄-りん、ニッケル-クロム-りんのアモルファス合金粉末作製の実験を行った。

【0055】

【表8】

ニッケル-鉄-りん系

No	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)	NaOH ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)	錯化剤 ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)	pH緩衝剤 ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)	反応温度 (K)	攪拌速度 (rpm)
H1	0.375	0.175	3.0	1.0	< 1.5	ほ 0.5	383	100
H2	0.375	0.175	3.0	1.0	< 1.5	ほ 0.5	363	100
H3	0.375	0.125	3.0	1.0	< 1.5	ほ 0.5	383	100

(く：くえん酸ナトリウム、ほ：ほう酸)

【0056】

【表9】

ニッケル-クロム-りん系

No	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)	NaOH ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)	錯化剤 ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)	pH緩衝剤 ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)	反応温度 (K)	攪拌速度 (rpm)
I1	0.375	0.125	3.0	1.0	< 1.5	ほ 0.5	383	100
I2	0.375	0.125	3.0	0.75	< 1.5	ほ 0.5	363	100

(く：くえん酸ナトリウム、ほ：ほう酸)

【0057】その結果、いずれの条件においても球状の粉末生成物が得られ、アモルファス状態であることも示された。しかし、化学成分の分析を行ったところ、鉄は今回の条件では最大6mass%が生成物中に取り込まれていたが、クロムはほとんど取り込まれていないことが示され、このことは標準電極電位から考えて鉄は共析により析出したが、鉄よりも稀なクロムでは共析によっても析出しなかったものと考えらる。無電解めっきにおいては、次亜りん酸ナトリウムを還元剤としてニッケル-鉄りん皮膜については既に報告されており、他に標準電極電位で鉄より貴なタングステンやモリブデンを対象としたニッケル-タングステン-りん皮膜や、ニッケル-モリブデン-りん皮膜の研究も行われている。従って、単純に本方法によって行えるとは言えないが、次亜りん酸ナトリウムを還元剤として用い、ニッケルあるいはコバルトを上として共析により他の元素を取り込むことを考えた場合、鉄以上に貴な金属であれば、いろいろな合金系でのアモルファス合金粉末を得られる可能性があると考えられる。

【0058】以上の試験結果から、次のことが明らかである。

【0059】(1) コバルトとニッケルのモル比を、1：1、3：1、1：3の3種設定した実験において、モル比が3：1で反応温度が303K以下の条件を除けば、還元反応が生じ生成物が得られた。この生成物はほとん

どが球状粒子であり、pH調整剤濃度が低いほど、pH緩衝剤濃度が高いほど、コバルトのモル比が高いほど、粒径が大きくなる傾向を示した。

【0060】(2) 得られた生成物は、ほとんどがコバルト、ニッケル、りんからなり、アモルファス物質である。コバルト含有量は還元剤濃度が低いほど、あるいは錯化剤濃度が高いほど増える傾向を示し、コバルトとニッケルのモル比で3：1の場合にはpH調整剤濃度が低いほど、モル比が1：1及び1：3の場合には高いほど、コバルト含有量が増える傾向を示した。ニッケル含有量はコバルト含有量とは逆に、還元剤濃度が高いほど、あるいは錯化剤濃度が低いほど増える傾向を示し、コバルトとニッケルのモル比で3：1の場合にはpH調整剤濃度が高いほど、モル比が1：1及び1：3の場合には高い低いほど、ニッケル含有量が増える傾向を示した。りん含有量は、還元剤濃度、錯化剤濃度、pH緩衝剤濃度が高いほど増える傾向を示した。

【0061】(3) 実施例の条件では、コバルト(9.6mass%)、ニッケル21.6mass%の組み合わせからコバルト18.7mass%、ニッケル70.4mass%の範囲まで、生成物のコバルトとニッケルの割合が変化しており、設定したコバルトとニッケルのモル比が3：1、1：1、1：3であることを考えると、設定したモル比が生成したC₀-Ni₁-P合金粉末の組成をほぼ決定していると推測される。したがって、最初に適切なモル比を設定すれば、アモルファスC₀-

Ni-P合金粉末はコバルトとニッケルの全ての割合で、合金化が可能と考えられる。

【0062】(d) 得られた生成物の収率は、コバルトとニッケルのモル比によって異なり、錯化剤濃度が低い場合を除けば、コバルトとニッケルのモル比で1:1の場合には30~50%、3:1の場合には20~40%、1:3の場合には30~60%であった。また、各モル比の生成物とも、還元剤濃度、反応温度、pH緩衝剤濃度が高くなるほど、収率が増える傾向が認められた。

【0063】(e) 単純に本方法によって行えるとは言えないが、次亜リン酸ナトリウムを還元剤として用い、ニッケルあるいはコバルトを主として共析により他の元素を取り込むことを考えた場合、標準電極電位で鉄以上に貴な金属であれば、いろいろな合金系でのアモルファス合金粉末を得られる可能性があると考えられる。

【0064】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、水溶液中の無電解還元という極めて簡易な方法で球状のアモルファスCo-Ni-P三元合金粉末が得られ、微粒子としての特性とアモルファス物質の特性を合せ持つ機能性材料が提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に従う球状アモルファスCo-Ni-P合金粉末を製造する装置例を示す概略断面図である。

【図2】本発明に従う球状アモルファスCo-P合金粉末の製造手順の例を示すフロー図である。

【図3】本発明に従うアモルファスCo-Ni-P合金粉末の形状例を示す走査型電子顕微鏡写真であり、Co/Niモル比=3/1でpH調整剤濃度を変えた場合の形状に及ぼす影響を示す。

【図4】本発明に従うアモルファスCo-Ni-P合金粉末の形状例を示す走査型電子顕微鏡写真であり、Co/Niモル比=1/1でpH調整剤濃度を変えた場合の形状に及ぼす影響を示す。

【図5】本発明に従うアモルファスCo-Ni-P合金粉末の形状例を示す走査型電子顕微鏡写真であり、Co/Niモル比=1/3でpH調整剤濃度を変えた場合の形状に及ぼす影響を示す。

【図6】本発明に従うアモルファスCo-Ni-P合金粉末の他の例を示す走査型電子顕微鏡写真であり、Co/Niモル比=3/1で還元剤濃度を変えた場合の形状に及ぼす影響を示す。

【図7】本発明に従うアモルファスCo-Ni-P合金粉末の他の例を示す走査型電子顕微鏡写真であり、Co/Niモル比=1/1で還元剤濃度を変えた場合の形状に及ぼす影響を示す。

【図8】本発明に従うアモルファスCo-Ni-P合金粉末の他の例を示す走査型電子顕微鏡写真であり、Co/Niモル比=1/3で還元剤濃度を変えた場合の形状に及ぼす影響を示す。

【図9】本発明に従うアモルファスCo-Ni-P合金粉末の他の例を示す走査型電子顕微鏡写真であり、Co/Niモル比=3/1で反応温度を変えた場合の形状に及ぼす影響を示す。

【図10】本発明に従うアモルファスCo-Ni-P合金粉末の他の例を示す走査型電子顕微鏡写真であり、Co/Niモル比=1/1で反応温度を変えた場合の形状に及ぼす影響を示す。

【図11】本発明に従うアモルファスCo-Ni-P合金粉末の他の例を示す走査型電子顕微鏡写真であり、Co/Niモル比=1/3で反応温度を変えた場合の形状に及ぼす影響を示す。

【図12】本発明に従うアモルファスCo-Ni-P合金粉末の他の例を示す走査型電子顕微鏡写真であり、Co/Niモル比=3/1で錯化剤濃度を変えた場合の形状に及ぼす影響を示す。

【図13】本発明に従うアモルファスCo-Ni-P合金粉末の他の例を示す走査型電子顕微鏡写真であり、Co/Niモル比=1/1で錯化剤濃度を変えた場合の形状に及ぼす影響を示す。

【図14】本発明に従うアモルファスCo-Ni-P合金粉末の他の例を示す走査型電子顕微鏡写真であり、Co/Niモル比=1/3で錯化剤濃度を変えた場合の形状に及ぼす影響を示す。

【図15】本発明のアモルファスCo-Ni-P合金粉末の他の例を示す走査型電子顕微鏡写真であり、Co/Niモル比=3/1でpH緩衝剤濃度を変えた場合の形状に及ぼす影響を示す。

【図16】本発明のアモルファスCo-Ni-P合金粉末の他の例を示す走査型電子顕微鏡写真であり、Co/Niモル比=1/1でpH緩衝剤濃度を変えた場合の形状に及ぼす影響を示す。

【図17】本発明のアモルファスCo-Ni-P合金粉末の他の例を示す走査型電子顕微鏡写真であり、Co/Niモル比=1/3でpH緩衝剤濃度を変えた場合の形状に及ぼす影響を示す。

【図18】本発明のアモルファスCo-P合金粉末の他の例を示す走査型電子顕微鏡写真であり、Co/Niモル比=3/1で攪拌速度を変えた場合の形状に及ぼす影響を示す。

【図19】本発明のアモルファスCo-P合金粉末の他の例を示す走査型電子顕微鏡写真であり、Co/Niモル比=1/1で攪拌速度を変えた場合の形状に及ぼす影響を示す。

【図20】本発明のアモルファスCo-P合金粉末の他の例を示す走査型電子顕微鏡写真であり、Co/Niモル比=1/3で攪拌速度を変えた場合の形状に及ぼす影響を示す。

【図21】Co-Ni-P合金粉末の平均粒径と製造条件の関係を示す図である。

【図22】還元剤濃度を変えた場合の生成粉末の示差熱曲線である。

【図23】還元剤濃度を変えた場合の他の生成粉末の示差熱曲線である。

【図24】還元剤濃度を変えた場合の他の生成粉末の示差熱曲線である。

【図25】還元剤濃度を変えた場合の生成粉末のX線回折パターンである。

【図26】還元剤濃度を変えた場合の他の生成粉末のX線回折パターンである。

【図27】還元剤濃度を変えた場合の他の生成粉末のX線回折パターンである。

【図28】Co-Ni-P合金粉末のCo含有量と製造条件の関係を示す図である。

【図29】Co-Ni-P合金粉末のNi含有量と製造条件の関係を示す図である。

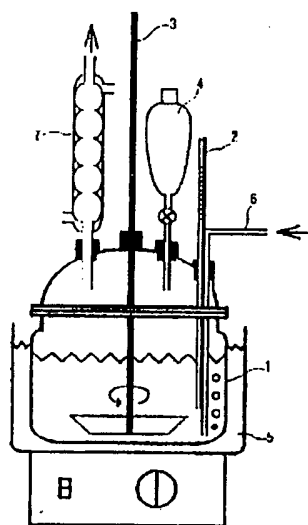
【図30】Co-Ni-P合金粉末のP含有量と製造条件の関係を示す図である。

【図31】Co-Ni-P合金粉末の収率と製造条件の関係を示す図である。

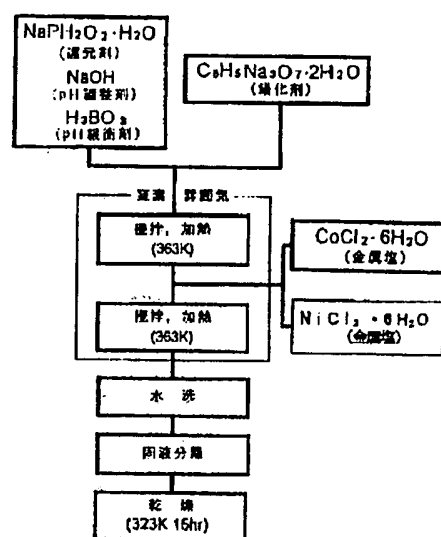
【符号の説明】

- 1 反応容器
- 2 温度計
- 3 攪拌棒
- 4 分液漏斗
- 5 ウォーターバス
- 6 ガス導入管
- 7 コンデンサ

【図1】



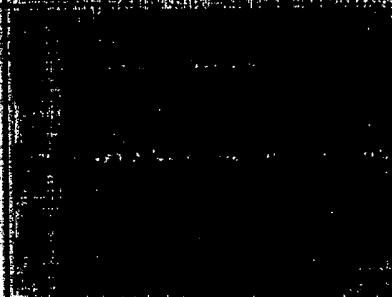
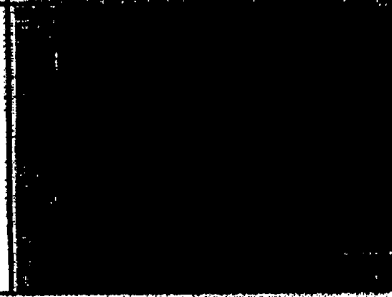


【図2】


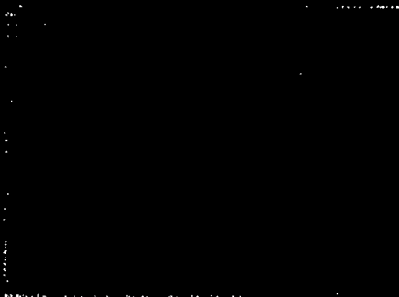




【図3】

図面代用写真

pH調整剤 濃度 ($\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$)	SEM像
	コバルト:ニッケルモル比 3:1
1.25	
1.00	
0.75	
0.50	

【図4】

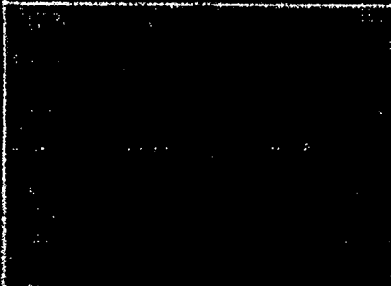
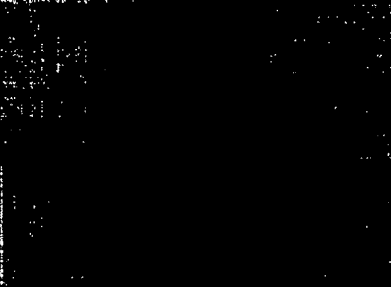


pH調整剤 濃度 ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)	SEM像	
	コバルト-ニッケルモル比 1:1	
1.25		
1.00		
0.75		
0.50		

(16)

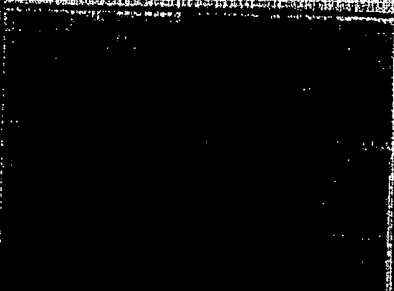

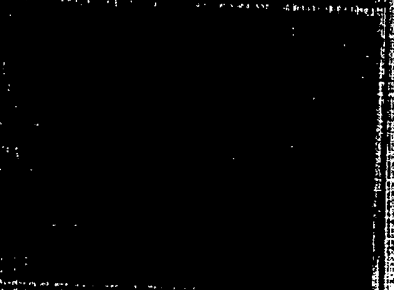

特開平10-317021

【図5】





図面代用表

pH調整剤 濃度 ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)	S E M 像
	コバルト・ニッケルモル比 1:3
1.25	
1.00	
0.75	
0.50	

【図6】

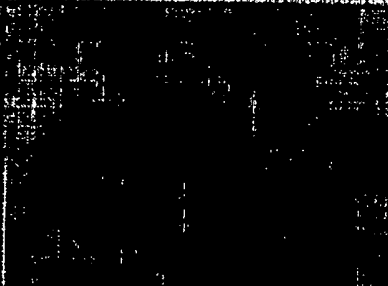
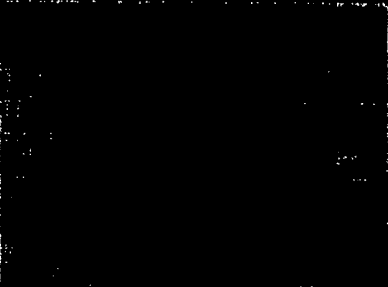

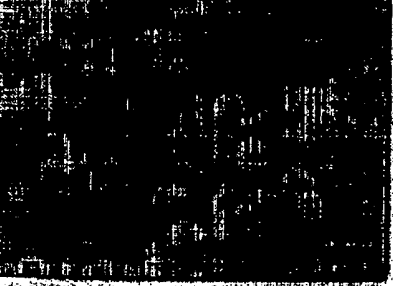
還元剤濃度 ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)	SEM 像 コバルト:ニッケルモル比 3:1
4.0	
3.0	
2.0	
1.0	

【図7】

図7 還元剤濃度	
還元剤濃度 ($\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$)	SEM像
	コバルト:ニッケルモル比 1:1
4.0	
3.0	
2.0	
1.0	


【図8】

図面代用写真

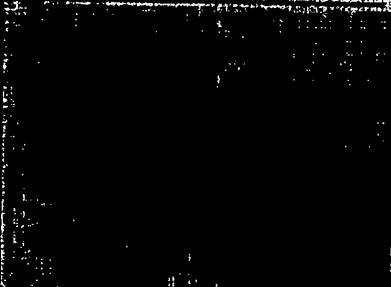

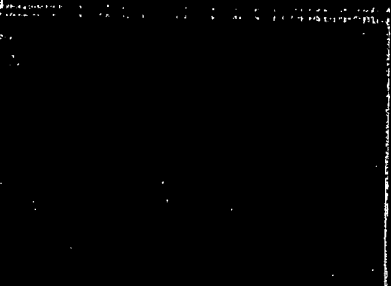

還元剤濃度 ($\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$)	SEM像
	コバルト:ニッケルモル比 1:3
4.0	
3.0	
2.0	
1.0	

【図9】

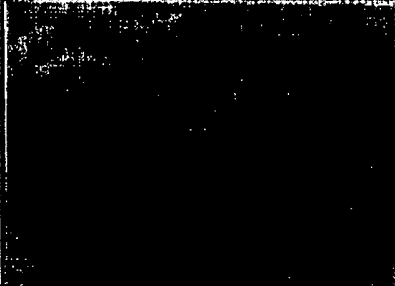



図面代用写真

反応温度 (T/K)	SEM 像
	コバルト:ニッケルモル比 3:1
363	
353	生成物を得られなかった
343	生成物を得られなかった
333	生成物を得られなかった

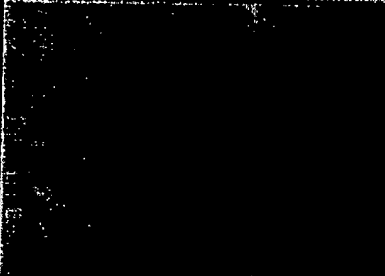
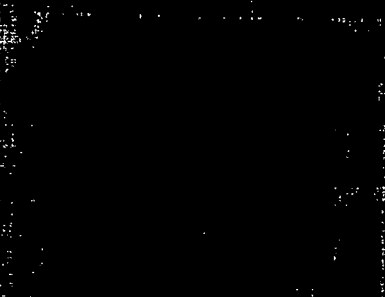


【図10】

反応温度 (T/K)	SEM像
	コバルト:ニッケルモル比 1:1
363	
353	
343	
333	

【図11】

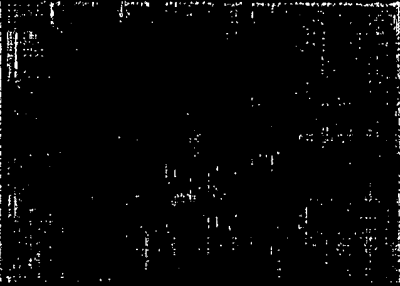

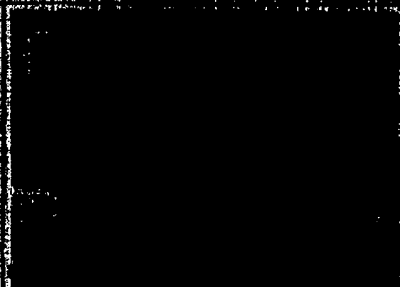

反応温度 (T/K)	SEM 像
	コバルト:ニッケルモル比 1:3
363	
353	
343	
333	

【図12】

錯化剤濃度 ($\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$)	SEM像
	コバルト・ニッケルモル比 3:1
1.8	
1.5	
1.0	
0.5	

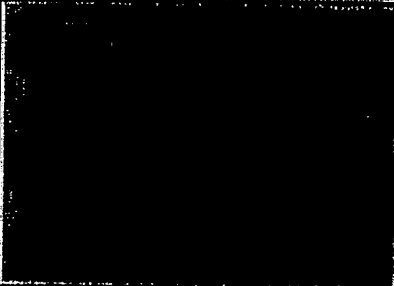
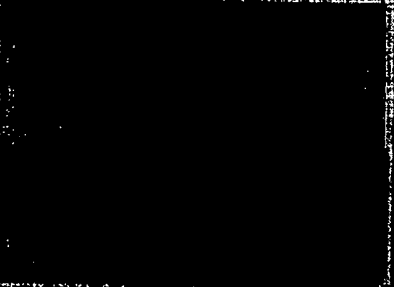
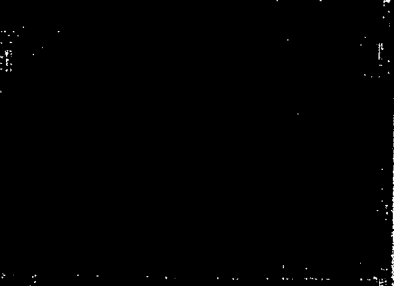
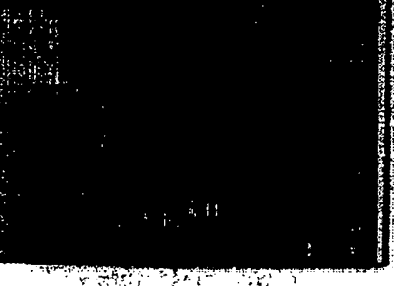
【図13】

図面代用写真

錫化剤濃度 ($\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$)	SEM像
	コバルト・ニッケルモル比 1:1
1.8	
1.5	
1.0	
0.5	

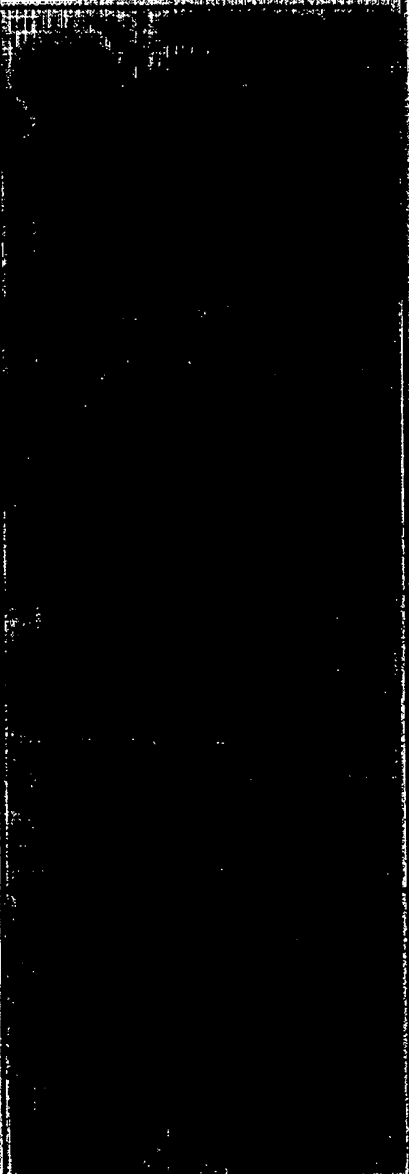
【図14】

図面代用写真


錯化剤濃度 ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)	SEM像
	コバルト・ニッケルモル比 1:3
1.8	
1.5	
1.0	
0.5	

【図15】

図面代用写真


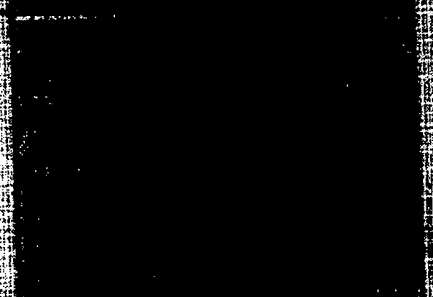
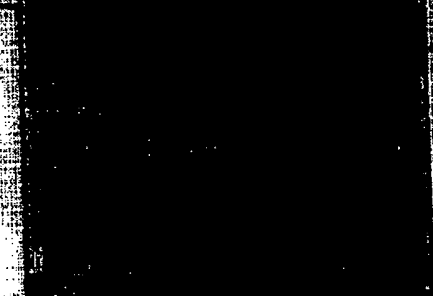

pH 緩衝剤 濃度 ($\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$)	SEM 像
	コバルト・ニッケルモル比 3:1
1.5	
1.0	
0.5	
0	

【図16】





図16 作用原理	
pH緩衝剤濃度 ($\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$)	SEM像
1.5	
1.0	
0.5	
0	

【図17】

図17代用写真




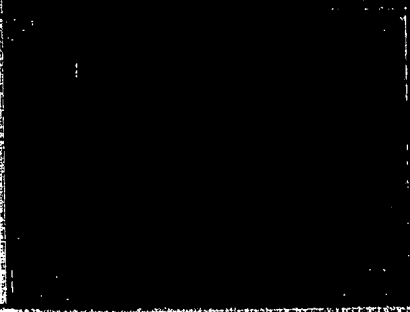
pH 緩衝剤 濃度 ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)	S E M 像
	コバルトニッケルモル比 1:3
1.5	
1.0	
0.5	
0	

【図18】


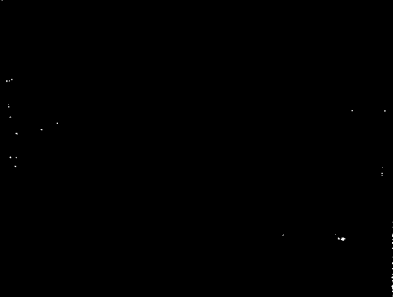


攪拌速度 (rpm)	SEM像	
	コバルト:ニッケルモル比 3:1	
200		
100		
50		
20		

【図19】

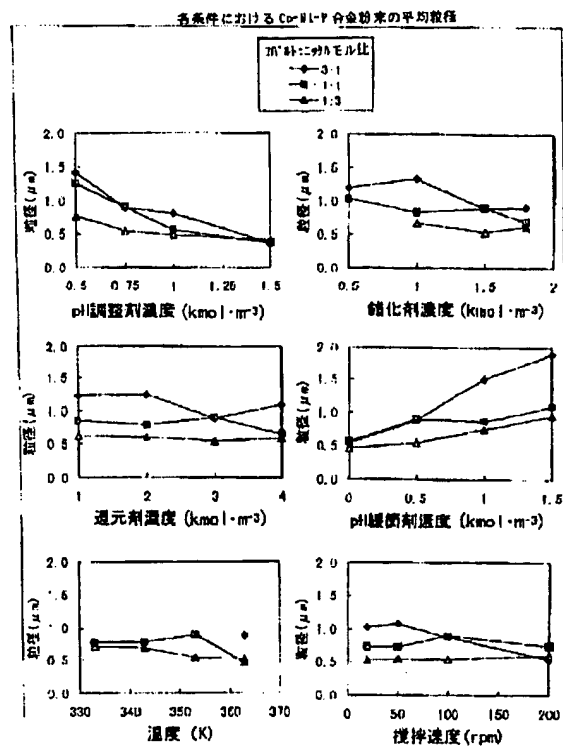
図面作用説明

横切速度 (rpm)	SEM像
	コバルト・ニッケルモル比 1:1
200	
100	
50	
20	

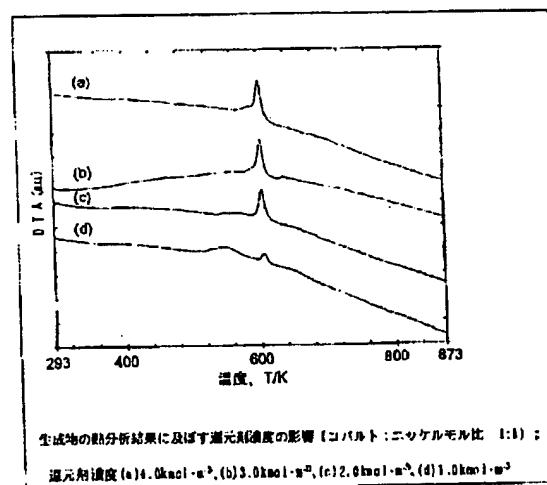
【図20】

攪拌速度 (rpm)	SEM像	
	コハロイド・ニッケルモル比 1:3	
200		
100		
50		
20		

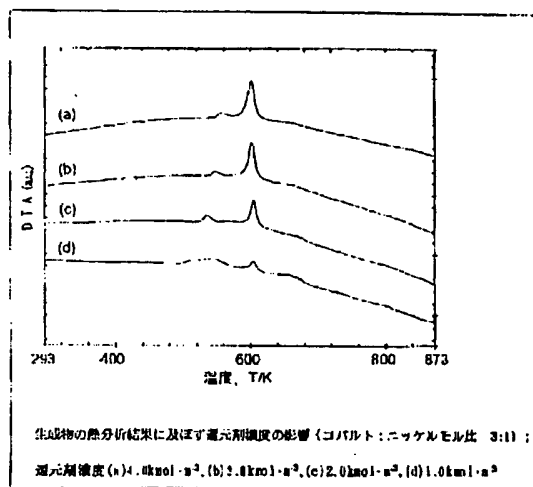
【図21】



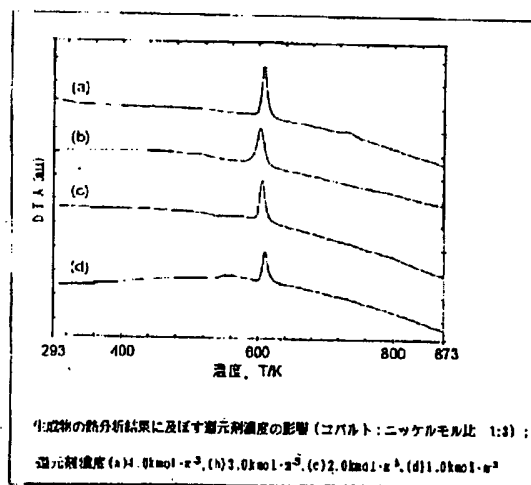
【図22】



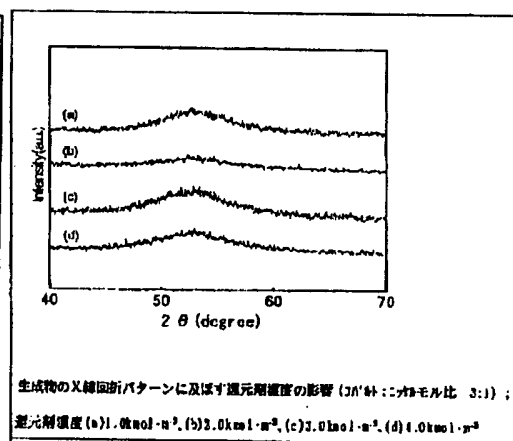
【図23】



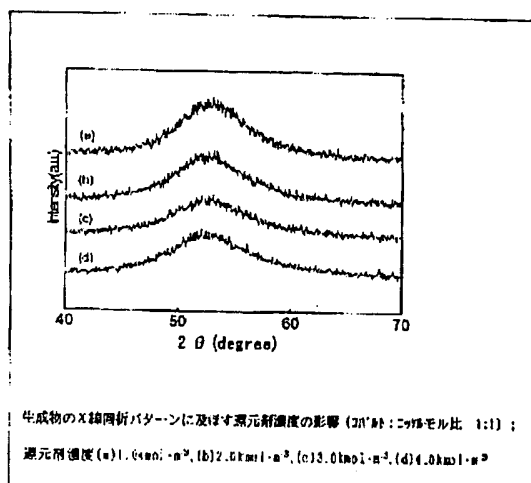
【図24】



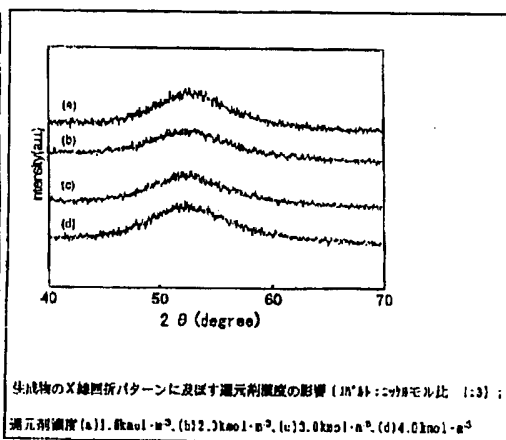
【図26】



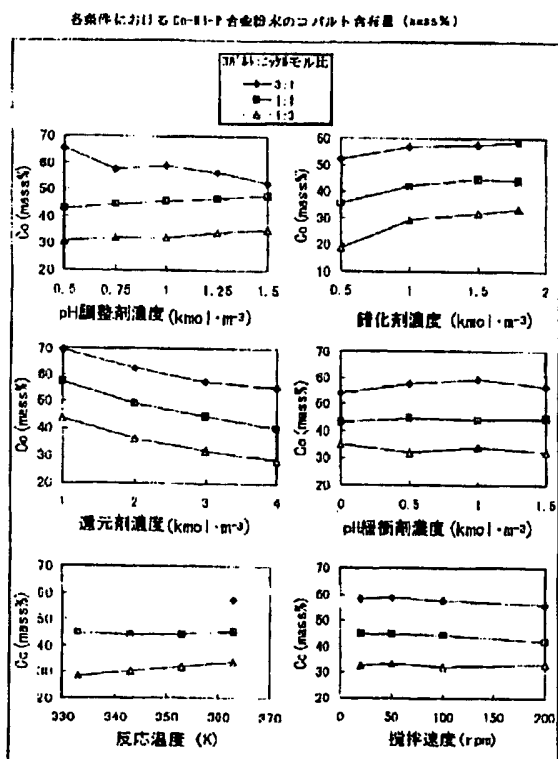
【図25】



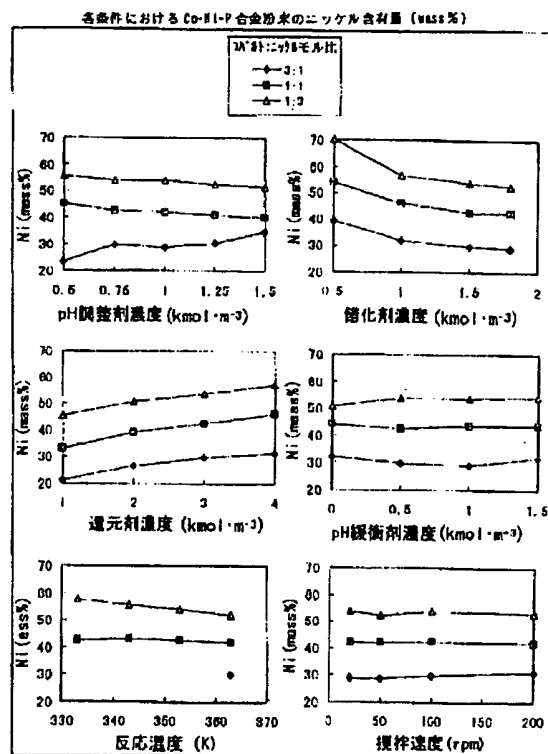
【図27】



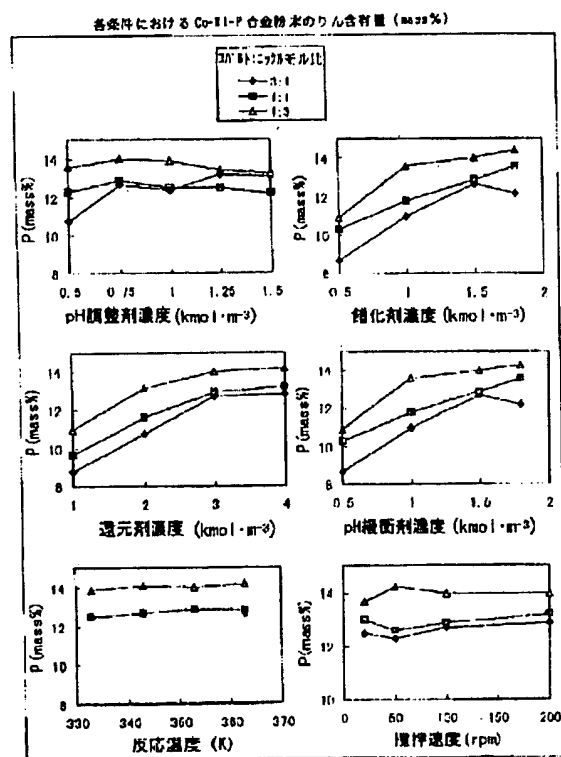
【図28】



【図29】



【図30】



【図31】

